IV 3.3 Berechnung von Flüssigkeits-Eigenschaften

a) Druck (→ Zustandsgl $P(\rho, T)$)

Frage: Wie drückt man P mikroskopisch aus?

↳ d.h. durch Teilchenorte, ..., Kräfte, ...

ein möglicher Zugang:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{(siehe Übung!)}$$

(Bem: Aus Freier Energie über einen Ensemble-Mittelwert!

→ für Ergebnis egal, da

Ensemble-Mittel = Zeit-Mittel!

(Aus Übung): $P = \rho k_B T - \left\langle \frac{\partial H^{pot}}{\partial V} \right\rangle$

Volumenableitung von H^{pot}
ausgedrückt durch
skalierte Koordinaten!

Für inhomogenes Fluid:

$$P \longrightarrow \underline{\underline{P}} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix}$$

$$P_{\alpha\alpha} = - \frac{1}{A_\alpha} \frac{\partial F}{\partial L_\alpha}$$

Fläche $\perp$ zu der betrachteten
Raumrichtung $\underline{e}_\alpha$

Länge in Richtung $\underline{e}_\alpha$

$\alpha = x, y, z$

$$P_{\alpha\alpha} = \dots = \varrho k_B T - \frac{1}{A_\alpha}\left\langle \frac{\partial H}{\partial L_\alpha} \right\rangle$$

Herleitung ist analog zu vorher!

$$= \dots = \varrho k_B T + \frac{1}{2V}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} (\underline{F}_{ij})_\alpha (\underline{r}_{ij})_\alpha \right\rangle$$

<u>mittlere Druck</u>

$$\tilde{P} = \frac{1}{3} \mathrm{Tr}\, \underline{\underline{P}} = \varrho k_B T + \frac{1}{6V}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} \underline{F}_{ij}\cdot \underline{r}_{ij} \right\rangle$$

Spur

wie vorher!

b) <u>Gesamte Energie</u>:

$$E = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i}{2} \underline{v}_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} u(r_{ij}) \right\rangle$$

c) <u>Strukturen in der Flüssigkeit</u>

→ Paarkorrelationsfunktion

$$\rho^{(2)}(\underline{R}_1, \underline{R}_2) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta(\underline{R}_1 - \underline{r}_i)\, \delta(\underline{R}_2 - \underline{r}_j) \right\rangle$$

stat. Def. der Zweiteilchendichte

$$= \rho^2 g(R_{12}) \quad \text{für homogenes Fluid!}$$

$$g(R_{12}) = \frac{1}{\rho^2 V 4\pi R_{12}^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{i \neq j} \delta(R_{12} - |\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \right\rangle$$

(Siehe Übung!)

$$g(r) = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle}{N \rho\, 4\pi r^2}$$

statistische Def von $g(r)$ in einem homogenen Fluid!

Praktisch:

→ diskretisiere den Abstand r in Abschnitte der Dicke Δr

$$g(r) = \frac{\langle N^{\text{pair}}(r) \rangle}{N \rho V^{\text{shell}}(r)}$$

$N^{\text{pair}}(r)$: Zahl der Paare (ij)

mit $r \leq r_{ij} \leq r + \Delta r$

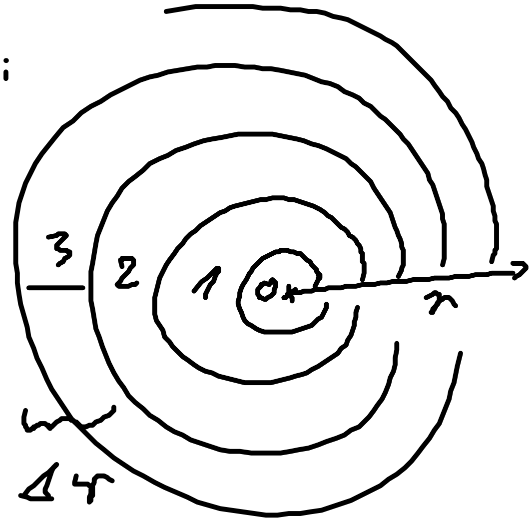
Dicke der Schale

z.B.: $\Delta r^* = \frac{\Delta r}{\sigma} = 0{,}05$

$$V^{\text{shell}}(r) = \frac{4\pi}{3}(r+\Delta r)^3 - \frac{4\pi}{3} r^3$$

$$\approx 4\pi r^2 \Delta r$$

zB 2D:



$$g(r) = \frac{\langle n^{Pair}(r) \rangle / N}{\rho\, V^{shell}(r)} = \frac{\text{mittlere Zahl v. Paaren mit Abstand } r}{\text{Zahl von Paaren mit Abstand } r \text{ in einem idealen Gas!}}$$

$$\xrightarrow[r \to \infty]{} \; = 1 \;!!$$

d) Zeitkorrelationsfkt.

zB: Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit,

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle \underline{v}_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$$

Maß für die Erinnerung eines Teilchens an seine Geschw. bei $t=0$!

Wichtig: Im Gleichgewicht ist das Ergebnis unabh. von der Wahl des Startzeitpunktes!

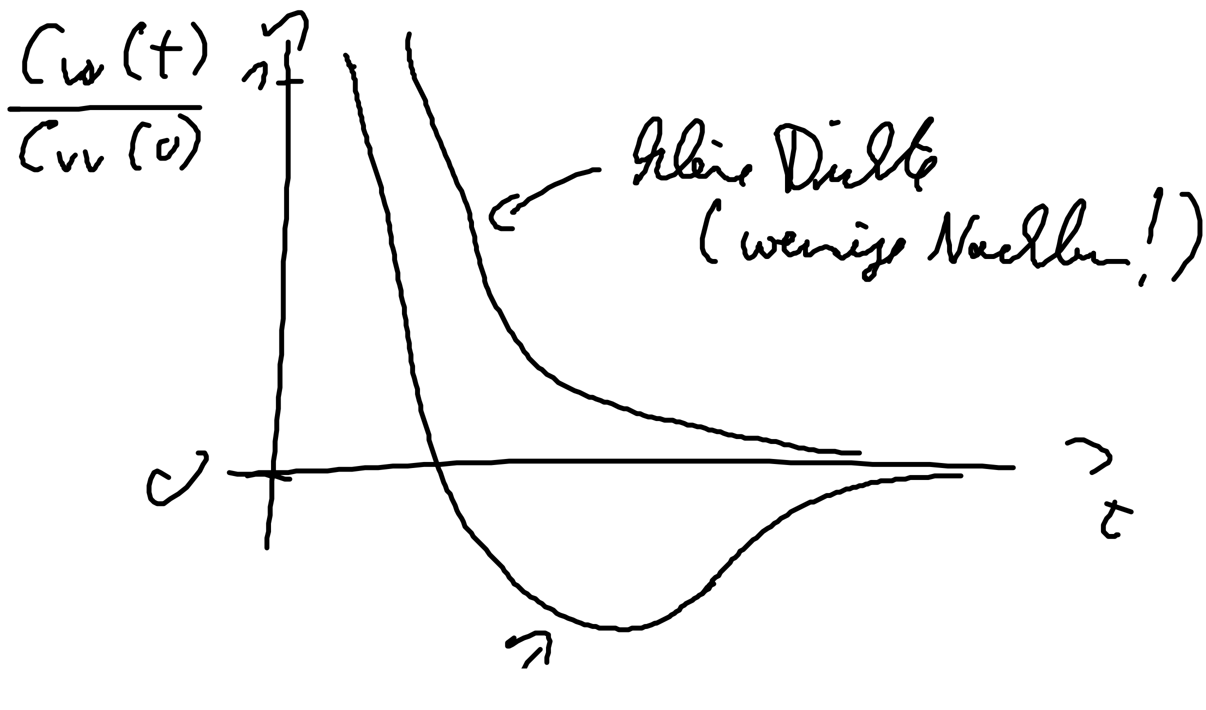
D.h. „0" ist immer eine Zeit nach der Equilibrierungsphase!

Eigenschaften:

$$C_{vv}(0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle \underline{v}_i(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

Äquipartitions-Theorem!

typischer Verlauf bei $t > 0$:



große Dichte
(viele Nachbarn)

<u>Interpretation</u>:

* kleine Dichte: Geschwindigkeit eines Teilchens verliert sehr schnell die „Erinnerung" an $\underline{v}_i(0)$

* hohe Dichte:
  „Käfig-Effekt"
  → bewegt sich in umgekehrte Richtung
  → $\underline{v}_i(t) \cdot \underline{v}_i(0) < 0$

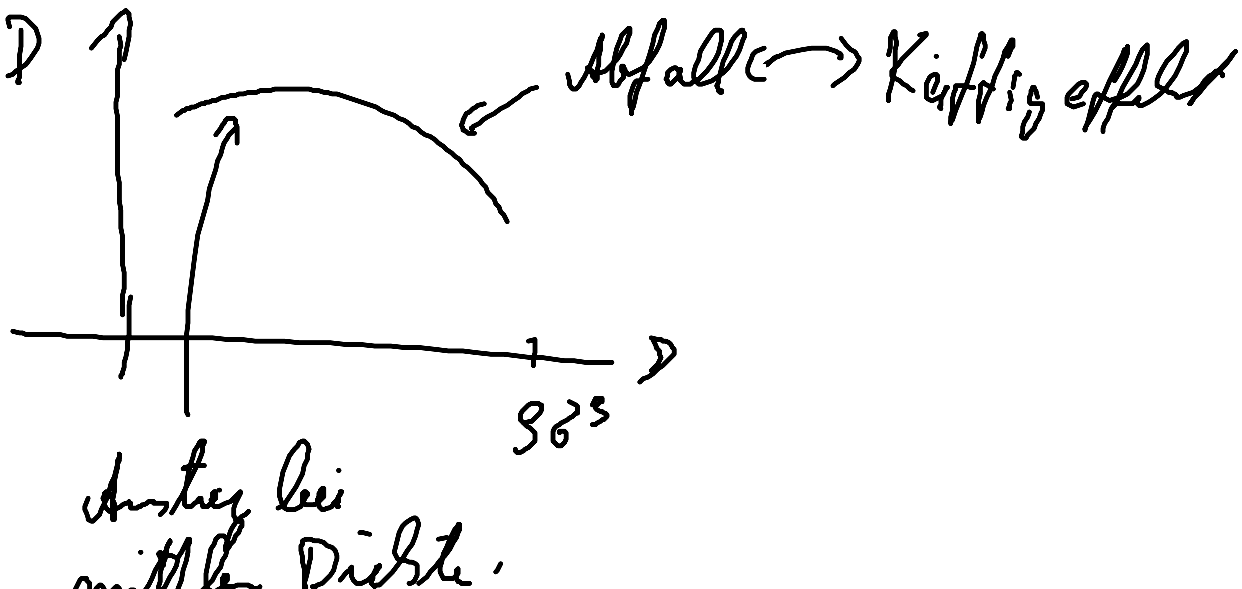
Weitere physikalische Bedeutung von $C_{vv}(t)$:

→ <u>Diffusionskoeffizient</u>:

$$D = \frac{1}{3} \int^{\infty} dt \, C_{vv}(t)$$

Maß für die Beweglichkeit der Teilchen
in einer Flüssigkeit.

Typischer Verlauf



Grund: Anstieg der Reichweite von $C_{vv}(t)$
„memory effects“
(umgebendes Fluid reagiert immer
langsamer auf Bewegungen des Target-Teilchens!)